

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-54155

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

Z

4/02

4/02

C

4/58

4/58

D

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-206386

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月31日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 山内 修子

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 武内 澄士

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 本俣 英利

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 高橋 明夫 (外1名)

最終頁に続く

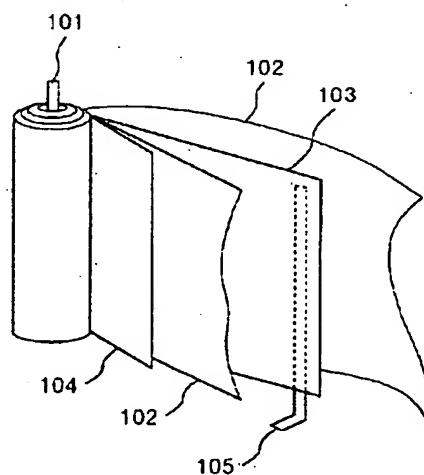
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高エネルギー密度で高寿命、かつ、低コストのリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極および有機電解液から構成されリチウムイオン挿入脱離反応を利用したリチウム二次電池において、前記負極活性物質はリチウムと合金を形成する金属からなる粒子を担持した炭素材料を含み構成され、前記正極はMn含有遷移金属酸化物を含み構成されているリチウム二次電池。

図 1



101...正極端子 102...セパレータ 103...負極
104...正極 105...負極端子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極および有機電解液から構成されリチウムイオン挿入脱離反応を利用したリチウム二次電池において、

前記負極活性物質はリチウムと合金を形成する金属からなる粒子を担持した炭素材料を含み構成され、前記正極はMn含有遷移金属酸化物を含み構成されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記リチウムと合金を形成する金属はリチウム1に対し金属原子7を基準としてそれ以下の原子比でリチウムと合金を形成する請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記炭素材料は黒鉛系炭素または非晶質系炭素であって、前記リチウムと合金を形成する金属はAg、Sn、Alから選ばれた少なくとも1つの元素である請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 前記正極は含マンガン酸化物であり、その組成が $LiMn_xO_z$ 、 $Li_{1-x}Mn_{1-x}O_{z-x}$ （但し、 $0 < x \leq 0.3$ 、 $0 \leq z < 2$ ）、 $Li_xMn_{1-x}M_yO_z$ （但し、 $0 < x \leq 1.3$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z < 2$ で、MはB、Al、Si、Ge、Ga、Fe、Cu、Co、Mg、Ca、Ti、V、Cr、Ni、Ag、Sn、第二遷移金属元素の少なくとも1種）、 $Li_xMn_{1-x}M_yO_{z-x}$ （但し、 $0 < x \leq 1.3$ 、 $0 < y \leq 2$ 、 $0 \leq z < 2$ で、MはB、Al、Si、Ge、Ga、Fe、Cu、Co、Mg、Ca、Ti、V、Cr、Ni、Ag、Sn、第二遷移金属元素の少なくとも1種）、 $Li_xMn_{1-x}M_yO_z$ （但し、 $0 < x \leq 1.3$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $0 \leq z < 2$ で、MはB、Mg、Caの少なくとも1種）、 $Li_xMn_{1-x}M_yO_{z-x}$ （但し、 $0 < x \leq 1.3$ 、 $0 < y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z < 2$ で、MはAl、Si、Ge、Ga、Fe、Cu、Co、Ti、V、Cr、Niの少なくとも1種）から選ばれる請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 前記炭素材料に担持される前記金属粒子の粒径が100nm以下である請求項1に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム二次電池に係わり、特に、高容量のリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】電子機器等の小型省力化に伴って電池電源の高容量化が望まれている。リチウム二次電池は、正極、負極および非水電解液で構成されており、容積当たりのエネルギー密度が高く、軽量化に有利なことから、高容量化に向けて、個々の材料の特性の検討が行われ、電池特性の向上を目指して検討されている。

【0003】例えば、正極材料については、 $NaFeO_2$ タイプの層状化合物である $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、あるいは、これらの固溶体複合酸化物が検討され

ている。また、スピネル構造を持つ $LiMn_2O_4$ も検討されている。しかし、 $LiMn_2O_4$ 正極材はMn資源が豊富であるという利点はあるが、 $LiCoO_2$ に比較して容量が低いので、高容量負極材との組合せが必要となる。

【0004】負極材料は、Liイオンをドーブ、脱ドーブできる高結晶性黒鉛や、非晶質系の炭素が用いられている。しかし、これらの炭素は実用的充放電速度で、炭素の理論容量を発現できない。また、比較的容量の大きい炭素材でも放電時の電位が直線的に変化し、電池系で実際に使用する電圧幅における容量が小さいという欠点がある。

【0005】これらの問題点を解決するために特開平5-299073号公報では、芯を形成する高結晶性炭素粒子の表面をVIII族の金属元素を含む膜で被覆し、さらにその上を炭素で被覆した炭素複合体を電極材料とすることが提案されている。これによって表面の乱層構造を有する炭素材料が、リチウムのインターカレーションを助けると同時に、電極の表面積が大きくなるため充放電容量および充放電速度が著しく向上したとしている。

【0006】また、特開平2-121258号公報では $H/C < 0.15$ 、面間隔 $> 3.37 \text{ \AA}$ およびC軸方向の結晶子の大きさ $L_c < 150 \text{ \AA}$ である炭素物質と、Liと合金化が可能な金属との混合物とすることにより、充放電サイクル寿命が長く、大電流における充放電特性も良好であるとしている。

【0007】さらには、特開平5-136099号公報では、リチウムのインターカレーション、デインターカレーション可能な黒鉛に、酸化銅を付着させた酸化銅付着黒鉛複合体を、負極に用いると大きい充放電容量を示すことが開示されている。

【0008】しかし、いずれも負極炭素材の合成が難しく、炭素の理論容量が引き出されておらず、体積エネルギー密度が未だ十分とは云えなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】このように、リチウム電池の体積エネルギー密度およびサイクル特性を向上させるには、正極の容量向上と、負極の不可逆容量（第1回充電容量-第1回放電容量）を低減しなければならない。さらには、電解質を含む非水電解液の組成を前述の正極および負極に対して最適化し、前述の課題を解決しなければならない。

【0010】正極活物質は、現在、 $LiCoO_2$ が市販されている電池の主流であるが、Coの資源が少ないため価格が安定せず、かつ、高価であるため、安価な活物質への移行が必要となっている。中でも、Mn酸化物は、Mnがクラーク数も大きく資源が豊富であるため、 $LiCoO_2$ に代わる安価な活物質となり得る。

【0011】しかし、スピネルタイプの $LiMn_2O_4$ は炭素負極等、リチウムを含まない負極と組み合わせた場

合、理論容量は148mAh/gで、実際使用できる容量はそれ以下であり、電池電圧が高いとは云え高容量化が難しい状況であった。

【0012】本発明の目的は、正極活物質に資源量が豊富なMn系酸化物を用い、安価で、体積エネルギー密度が大きく、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために以下に述べる技術的手段を採用することにより、本発明を完成するに至った。本発明のリチウム二次電池の特徴は、正極、負極および有機電解液から構成される。

【0014】そして、正極は活物質として、安価で、結晶構造も安定な含マンガン酸化物を用いる。その組成は LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-z}$ （但し、 $0 < x \leq 0.3$ 、 $0 \leq z < 2$ ）、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_z\text{O}_4$ （但し、 $0 < x \leq 1.3$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z < 2$ で、MはB、Al、Si、Ge、Ga、Fe、Cu、Co、Mg、Ca、Ti、V、Cr、Ni、Ag、Sn、第二遷移金属元素の少なくとも1種）、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_z\text{O}_{4-z}$ （但し、 $0 < x \leq 1.3$ 、 $0 < y \leq 2$ 、 $0 \leq z < 2$ で、MはB、Al、Si、Ge、Ga、Fe、Cu、Co、Mg、Ca、Ti、V、Cr、Ni、Ag、Sn、第二遷移金属元素の少なくとも1種）、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_z\text{O}_4$ （但し、 $0 < x \leq 1.3$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $0 \leq z < 2$ で、MはB、Mg、Caの少なくとも1種）、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_z\text{O}_{4-z}$ （但し、 $0 < x \leq 1.3$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $0 \leq z < 2$ で、MはAl、Si、Ge、Ga、Fe、Cu、Co、Ti、V、Cr、Niの少なくとも1種）から選ばれる。

【0015】また、負極は、Liイオンを吸蔵放出できる炭素に、リチウムと合金を形成する金属の微細粒子を担持した炭素材を用いることで体積エネルギー密度の向上と、サイクル特性の向上を達成した。

【0016】本発明におけるリチウムと合金を形成する金属は、リチウム原子1に対して、金属原子7を基準として、それ以下の原子比でリチウムと合金を形成するものである。

【0017】さらに、前記炭素材料は、黒鉛系炭素または非晶質炭素であって、前記リチウムと合金を形成する金属はAg、Sn、Al等の多量のリチウムと合金形成が可能な金属から選ばれた少なくとも1つの元素であることがより望ましい。

【0018】本発明は、リチウム二次電池に関し、リチウムと合金化する金属を担持した炭素系負極と安定な結晶構造のMn系正極材とを組み合わせることにより、体積エネルギー密度を向上させることができた。

【0019】また、体積エネルギー密度を上げることで、機器に必要とされる電池容量を確保する容積を小さくすることができた。それにより機器そのものの小型

化、あるいは、空いた空隙部分に他の機器を組み込み高機能化を図ることが可能である。

【0020】

【発明の実施の形態】リチウム二次電池の体積エネルギー密度とサイクル特性の向上を目指し、正極活物質として、スピネルタイプの LiMn_2O_4 を用いる場合は、 Mn_2O_4 の混在しない結晶構造の LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-z}$ （ $0 < x \leq 0.3$ 、 $0 \leq z < 2$ ）、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_z\text{O}_4$ （ $0 < x \leq 1.3$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z < 2$ 、M：B、Al、Si、Ge、Ga、Fe、Cu、Co、Mg、Ca、Ti、V、Cr、Ni、Ag、Sn、第二遷移金属元素の少なくとも1種）、または、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_z\text{O}_{4-z}$ （ $0 < x \leq 1.3$ 、 $0 \leq y < 2$ 、 $0 \leq z < 2$ 、M：B、Al、Si、Ge、Ga、Fe、Cu、Co、Mg、Ca、Ti、V、Cr、Ni、Ag、Sn、第二遷移金属元素の少なくとも1種）、または、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_z\text{O}_{4-z}$ （ $0 < x \leq 1.3$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $0 \leq z < 2$ 、M：B、Mg、Caの少なくとも1種）、または、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_z\text{O}_{4-z}$ （ $0 < x \leq 1.3$ 、 $0 < y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z < 2$ 、M：Al、Si、Ge、Ga、Fe、Cu、Co、Ti、V、Cr、Niの少なくとも1種）の式で示される含リチウムマンガン系酸化物を用いる。

【0021】異種原子で置換した場合、例えばAlは3価であるがd電子を持たないため、軌道の分裂がなく、Mnの3価と一部置き換わることにより、ヤーンテラー歪みの低減に寄与し、結晶の安定度を増すことができる。同様に、上記のMにおいても、同様の結晶の安定化の寄与が期待でき、容量、サイクル特性の向上が実現できた。

【0022】一方、負極活物質としては、Liイオンを吸蔵放出できる炭素に、前記のような金属または合金の微粒子を担持した炭素材を用いることで、体積エネルギー密度とサイクル特性が向上することが分かった。

【0023】さらに担持された金属等の粒径が1000Å以下が望ましいことが分かった。即ち、リチウムと合金を形成する金属を炭素粉に担持させるには、例えば、湿式還元でAg粒子を黒鉛粒子上に担持し、乾燥した炭素粉を所定の温度で、熱処理することにより行われる。さらに担持された金属の粒径は、充放電におけるリチウム合金の析出・溶解速度を考慮すると1000Å以下が望ましく、1000Åを超えると分散性が悪化し、電子伝導性が悪くなる。

【0024】また、前記の金属の担持量は、黒鉛と担持金属等の全重量に対して1～30重量%、放電容量やサイクル特性の点からは、5～15重量%が好ましい。

【0025】ここで、リチウムと合金を形成する金属（以下、合金化金属とも云う）の定義について説明する。ここで云う合金化とは、 LiSr_7 、即ち、リチウム1原子に対しSrが7原子の原子比である。

【0026】JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) カードに示されたリチウムと他原子とで構成される化合物で、リチウムの割合が最も小さいものを基準とし、金属原子の7分の1以上の組成比で組成物を構成するものをリチウムと合金化すると定義する。

【0027】一方、金属を担持させる炭素としては、リチウムをインタカレート、デインタカレート可能なもの、例えば、天然黒鉛、石油コークスあるいは石炭ピッチコークス等から得ることができる易黒鉛化材料を、2500℃以上で高温加熱処理した黒鉛系炭素が用いられる。また、メソフェーズカーボン等の様な非晶質炭素でも可能であり、これらの混合物を用いてもよい。その平均粒径は、50μm以下であって、好ましくは1~20μmがよい。また、形状は球状、塊状、鱗片状、繊維状等であり、それらは粉砕品であってもよい。

【0028】リチウムと合金を形成する金属としては、Al, Sb, B, Ba, Bi, Cd, Ca, Ga, In, Ir, Pb, Hg, Si, Ag, Sr, Te, Ti および Sn の内から少なくとも一種が選択される。好ましくは、(1) リチウム含有量が多い合金組成をとれる、(2) 原子量が比較的小さく密度が比較的大きい、(3) 還元が容易、(4) リチウム合金の酸化還元電位が低い、(5) 比較的安価で廃棄上の問題も少ない、等の諸条件を満足するものがよい。最も望ましくは、Ag, Sn, Al を担持した炭素材料を負極に用いることである。

【0029】この理由は、それぞれの合金組成が、Ag の場合は Li_xAg 、Sn の場合は Li_xSn_y 、Al の場合は Li_xAl として合金を形成することから、多量のリチウムを吸蔵し、その合金化容量も負極容量として見積もることができるからである。

【0030】また、電解液には、リチウム塩を電解質とし、これを有機溶剤に溶解させた非プロトン性有機電解液が使用される。上記有機溶剤としてはエステル類、エーテル類、3-置換2-オキサゾリジノン類およびこれらの2種以上の混合溶剤が使用される。

【0031】上記エステル類としては、アルキレンカーボネート、(エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、2-メチル-γ-ブチロラクトン等) など、あるいは、鎖状のジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等である。

【0032】エーテル類としては、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、環状エーテル、例えば5員環を有するエーテルとしてはテトラヒドロフランおよびその置換体、ジオキソラン、6員環を有するエーテルとしては1,4-ジオキソラン、ピラン、ジヒドロピラン、テトラヒドロピラン等である。

【0033】前記電解質としては、過塩素酸リチウム、

ホウフッ化リチウム、塩化アルミニウムリチウム、ハロゲン化リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ が使用可能であり、中でも LiPF_6 、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウムが好ましい。特に、電気伝導度が6mS/cm以上の電解液を用いた場合に効果が顕著に現れる。

【0034】しかしながら、リチウム塩を支持電解質とした有機電解液の全てが使用可能であり、上記例示に限定されない。好ましくは、電解質 (LiPF_6) を含む非水電解液のエチレンカーボネート (EC) と、ジエチルカーボネート (DEC)、ジメチルカーボネート (DMC)、メチルエチルカーボネート (MEC) 等の組成を最適化することによって、炭素負極の放電容量の増大、クーロン効率の向上、不可逆容量の低減ができる。

【0035】上記の構成により、金属微粒子等を担持した炭素材の負極を用いて、高エネルギー密度化を図り、Mn系酸化物正極で、安価で充放電サイクルに優れた電池を提供することができる。

【0036】さらに、本発明のリチウム二次電池の実施の形態について補足説明する。リチウム二次電池の体積エネルギー密度の高密度化と、サイクル特性の向上とを目指し、正極材として、スピネルタイプの LiMn_2O_4 を用いる場合は、 Mn_2O_4 の混在しない結晶構造の LiMn_2O_4 、あるいは、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Mn}_{2-z}\text{O}_{4-z}$ ($0 < x \leq 0.3$, $0 \leq z < 2$)、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{M}_z\text{O}_4$ ($0 < x \leq 1.3$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z < 2$ で、MがB, Al, Si, Ge, Ga, Fe, Cu, Co, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Ni, Ag, Sn、第二遷移金属元素の少なくとも1種)、または、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{M}_y\text{O}_{4-z}$ ($0 < x \leq 1.3$, $0 \leq y < 2$, $0 \leq z < 2$ で、MがB, Al, Si, Ge, Ga, Fe, Cu, Co, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Ni, Ag, Sn、第二遷移金属元素の少なくとも1種) で表される含リチウムマンガ系酸化物を用いる。

【0037】そして、スピネル型 LiMn_2O_4 の理論容量は 148 Ah/kg -活物質であり、 LiCoO_2 のそれが 274 Ah/kg -活物質であることに比較すると半分近く小さい。

【0038】現在市販されている電池は、有機電解液の分解が起こらない電位の範囲で充放電をしている。 LiCoO_2 は、有機電解液の分解電位に至るまでに利用できる容量は、 $130 \sim 150 \text{ Ah/kg}$ -活物質となり、ほぼ理論容量の半分以下で利用している。スピネル型 LiMn_2O_4 は、金属リチウムを参照極として、リチウム電位基準で上限4.5Vまでの充電で使用可能な放電容量が $90 \sim 130 \text{ Ah/kg}$ -活物質であり、 LiCoO_2 に対しては若干少ないが、電圧が少し高い。

【0039】本発明の LiMn_2O_4 は、以下のような特徴を持つものであって、容量、サイクル安定性共に向上

しているものである。 Mn_2O_3 の混在しない結晶構造で、3価のMnと4価のMnとが、等量(1:1)に近いものが高容量が得られる。また、Mnの位置に、一部リチウムが置換した $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ ($0 < x \leq 0.3$, $0 \leq z < 2$)の様なマンガ酸リチウムは、理由は明らかではないがサイクル可逆性に優れることが分かった。さらに、異種元素で置換したマンガ酸リチウムは、結晶の安定化が達成され、容量、サイクル特性の向上が実現できた。

【0040】また、炭素粒子に金属の微細粒子を担持した炭素材を用いた負極には、以下のような付随効果がある。

【0041】従来の炭素材料は不可逆容量が大きく、電池を作製する場合、正極側の容量が炭素の不可逆容量により失活するリチウム量を見込んで正極活物質を入れなければならない。このために、電池のエネルギー密度の向上のためには負極の不可逆容量の低減が重要になる。

【0042】黒鉛などの炭素材料を負極に用いた場合の不可逆容量よりも、金属担持炭素負極にすることにより、不可逆容量の低減ができた。その理由は明らかでないが、炭素材の不可逆容量の原因となっている反応の活性点を金属担持することにより、活性点の被覆などの効果が現れたことが理由の一つと考えられる。

【0043】本発明の金属担持負極によって、(1)放電容量の増大、(2)電気伝導性の向上、(3)熱伝導性の向上、(4)サイクル特性の向上が達成できた。さらに、電解質を含む非水電解液の組成を最適化することによって、炭素負極の放電容量の増大、クーロン効率の向上、不可逆容量の低減ができた。

【0044】以上の要素を組み込んだリチウム二次電池においては、個々の作用、効果に加えて、さらにサイクル特性が向上し、高エネルギー密度の電池の実現が可能となる相乗効果が発現した。

【0045】

【実施例】

【実施例 1】平均粒径が $6\mu\text{m}$ 前後である単一相で、その格子定数が $a = 8.21 \sim 8.25\text{\AA}$ の LiMn_2O_4 を、正極活物質として87重量%に、導電剤としてアセチレンブラックを9重量%添加し、結着剤としてPVDFを4重量%、N-メチル-2-ピロリドン(以下NMPと略記する)に溶解させて混合して、ペースト状にした後、厚さ $20\mu\text{m}$ のAl箔に塗布し、風乾後、真空中 80°C で3時間乾燥した。

【0046】その後、約 $2\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力で加圧成型し、真空中 120°C で3時間熱処理して、正極の電極を得た。この正極の合剤層の密度は約 $2.8\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

【0047】この正極と、Li金属対極およびセパレータとしてポリエチレン系の多孔質膜を組み合わせ、電解液として $1\text{M-LiPF}_6/\text{EC}+\text{MEC}$ (1:1)、

参照極としてLi金属を用いて、 $4.3\text{V} \sim 3.0\text{V}$ の電位幅で充放電試験を行い、単極の性能を評価した結果、 $120 \sim 128\text{mAh}/\text{g}$ の初期容量を確認した。

【0048】一方、負極の調整は以下のように行った。高純度処理を行った人造黒鉛 9.0g を 25ml のエタノールを含む水 450ml に懸濁させる。これを $50 \sim 60^\circ\text{C}$ に加熱し、攪拌しながら 1.7g 硝酸銀を添加溶解する。

【0049】次いで、0.2%の水素化ホウ素ナトリウム水溶液をマイクロチューブポンプを用いて滴下し、約3時間かけて還元反応を行い、その後、濾過水洗し、真空中 350°C 、6時間以上加熱乾燥する。

【0050】ここで得られた炭素材のAg量を測定したところ、仕込み組成10.0重量%に対し、9.95重量%と良好な値を示した。また、X線回折分析法によりAgの形態を調べたところ、X線的にAgは完全に金属であることが確かめられた。

【0051】次に、走査型電子顕微鏡(SEM)と、エネルギー分散型X線回折装置(EDX)により、Ag粒子の分散状態を観察したところ、炭素材全面に分布していた。Ag粒子は、 100\AA 程度の粒子径として観測された。

【0052】この炭素材に結着剤として、PVDFが炭素材に対して10重量%になるように混合し、NMPで溶解してペースト状にしたものを、集電体としての厚さ $23\mu\text{m}$ の銅箔に塗布し、風乾後、真空中 80°C で3時間乾燥した。その後、 $0.5\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力で成型後、真空中、 120°C で2時間乾燥し、負極を作成した。

【0053】この負極の合剤密度は、約 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ であった。単極の性能確認をLi金属対極およびセパレータとしてPE系多孔質膜を組み合わせ、電解液として、 $1\text{M-LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (1:1)、参照極としてLi金属を用い、充放電速度は、カーボン 1g 当たり 80mA 、電位幅は $0.01 \sim 1.0\text{V}$ でサイクル試験を行った。

【0054】Agを担持した炭素材を用いた負極は、担持しない負極が初期容量 $310\text{mAh}/\text{g}$ であるのに比べて、初期容量が $360\text{mAh}/\text{g}$ と大きく、300サイクル後の放電容量の低下率も約10%と極端に小さい値である。さらに、この電極について、電解液組成の検討を行い、不可逆容量が $\text{EC}/\text{DMC} = 1/1$ を用いた場合の不可逆容量が23%程度であるものを、EC濃度を下げる($\text{EC}/\text{DMC} = 1/3$)ことにより約13%に低減することが可能で、また実用レベルのクーロン効率を得ることができサイクル特性の向上に有利であることが分かった。

【0055】低温特性を向上させるために、DMCの一部をEMCあるいはDECで置き換えた組成でも、不可逆容量が低減できることを確認した。

【0056】上記において性能確認したMn系正極とAg担持黒鉛負極を用いた単3電池の一例を示す。

【0057】平均粒径が6 μ m前後であるX線回折で Mn_2O_3 が確認されない単一相で、その格子定数が $a = 8.21 \sim 8.25 \text{ \AA}$ の $LiMn_2O_4$ を正極活物質として87重量%、導電剤として人造黒鉛を8.7重量%添加したものに、結着剤としてPVDFを4.3重量%、NMPに溶解させて混合し、ペースト状にした後、厚さ20 μ mのAl箔の両面に塗布し、80℃で3時間乾燥した。

【0058】その後、合剤層の密度が約2.86 g/cm³になるまでロールプレスで圧延、成型した。加圧成型後、真空中120℃で3時間熱処理して、正極を得た。

【0059】100 \AA 程度の粒子径を持つAg粒子を5重量%担持したこの炭素材に、結着剤として、PVDF 10重量%になるように混合し、NMPで溶解してペースト

表 1

* スト状にしたものを、集電体としての厚さ23 μ mの銅箔に片面75 μ m厚さで両面に塗布し、80℃で3時間乾燥した。その後合剤密度が、約1.57 g/cm³になるまでロールプレスで圧延成型後、真空中、120℃で2時間乾燥し、負極を作成した。

【0060】この正極104、負極103と、厚さ25 μ mのPE性多孔質膜のセパレータ102を組み合わせ、図1に示すように捲回して外寸法、直径14mm \times 47mmの電池缶に収納した。電解液として1M-LiPF₆/EC+DMC(1:3)を用いた。

【0061】この電池のエネルギー密度の設計値を表1に示す。

【0062】特性を評価したところ、453mAhの初期容量が得られ、設計値238.5Wh/lに対し236Wh/lの体積エネルギー密度が得られた。

【0063】

【表1】

	正 極	負 極
活 物 質	$LiMn_2O_4$	5%Ag-人造黒鉛
電 極 密 度 (g/cm ³)	2.86	1.57
集電体厚さ (μ m)	20	23
セパレータ厚さ (μ m)	25	
電池外寸法 (mm)	14 ϕ \times 47	
電 池 体 積 (cm ³)	7.5	
電 池 容 量 (mAh)	459	
平均作動電圧 (V)	3.9	
エネルギー密度 (Wh/g)	89.3	
エネルギー密度 (Wh/l)	238.5	

【0064】【実施例 2】正極は、平均粒径が6 μ m前後であり、その格子定数が $a = 8.21 \sim 8.25 \text{ \AA}$ の $LiMn_{1-x}Al_xO_4$ を正極活物質とした。

【0065】正極活物質として $LiMn_{1-x}Al_xO_4$ を87重量%、導電剤として炭素粉末を8.7重量%添加したものに、結着剤としてPVDFを4.3重量%、NMPに溶解させて混合し、ペースト状にした後、厚さ20 μ mのAl箔の両面に塗布し、80℃で3時間乾燥した。その後、合剤層の密度が約2.86 g/cm³になるまでロールプレスで圧延、成型した。加圧成型後、真空中120℃で3時間熱処理して、正極を得た。

【0066】一方、負極は、100 \AA 程度の粒子径のAg粒子を5重量%担持した炭素材に、結着剤として、PVDFが炭素材に対し10重量%になるよう混合し、N

40

MPで溶解してペースト状にしたものを、集電体としての厚さ23 μ mの銅箔に片面の厚さ75 μ mで両面に塗布し、80℃で3時間乾燥した。

【0067】その後、合剤層の密度が約1.57 g/cm³になるまでロールプレスで圧延成型後、真空中、120℃で2時間乾燥し、負極を作成した。

【0068】上記の正極と負極に、厚さ25 μ mのPE製多孔膜セパレータを組み合わせ、図1に示すように捲回し、外寸法が直径14mm \times 47mmの電池缶に収納した。電解液として1M-LiPF₆/EC+DMC(1:3)を用いて、その特性を評価した。この電池のエネルギー密度の設計値を表2に示す。

【0069】

【表2】

表 2

	正 極	負 極
活 物 質	$\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	5%Ag-人造黒鉛
電極密度 (g/cm^3)	2.86	1.55
集電体厚さ (μm)	20	23
セパレータ厚さ (μm)	25	
電池外寸法 (mm)	14 ϕ ×47	
電池体積 (cm^3)	7.5	
電池容量 (mAh)	501	
平均作動電圧 (V)	3.9	
エネルギー密度 (Wh/g)	97.6	
エネルギー密度 (Wh/l)	260.7	

【0070】〔比較例 1〕格子定数 $a = 8.21 \sim 8.25 \text{ \AA}$ の LiMn_2O_4 を、正極活物質として 87 重量%、導電剤として人造黒鉛を 8.7 重量%添加したものに、結着剤として PVDF を 4.3 重量%、NMP に溶解させて混合して、ペースト状にした後、厚さ $20 \mu\text{m}$ の Al 箔に両面塗布し、 80°C で 3 時間乾燥した。その後、合剤層の密度が約 $2.82 \text{ g}/\text{cm}^3$ になるまでロールプレスで圧延、成型した。加圧成型した後、真空中 120°C で 3 時間熱処理して、正極を得た。

【0071】負極には、初期容量が $300 \sim 310 \text{ mAh}/\text{g}$ であることを確認した人造黒鉛に結着剤として PVDF が炭素材に対して 10 重量%になるように混合し、NMP で溶解してペースト状にしたものを、集電体としての厚さ $23 \mu\text{m}$ の銅箔に片面 $75 \mu\text{m}$ 厚さで両面に塗布し、 80°C で 3 時間乾燥した。その後合剤密度が*

*約 $1.55 \text{ g}/\text{cm}^3$ になるまでロールプレスで圧延成型した後、真空中、 120°C で 2 時間乾燥し、負極を作成した。

【0072】この正極、負極と、厚さ $25 \mu\text{m}$ の PE 性多孔質膜セパレータを組み合わせ、図 1 に示すように捲回して外寸法、直径 $14 \text{ mm} \times 47 \text{ mm}$ の電池缶に収納した。電解液として $1\text{M-LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (1:1) を用いて、その特性を評価した。

【0073】この電池のエネルギー密度の設計値を表 3 に示す。 403 mAh の初期容量が得られ、設計値 $216.4 \text{ Wh}/\text{l}$ に対し $210 \text{ Wh}/\text{l}$ の体積エネルギー密度であった。

【0074】

〔表 3〕

表 3

	正 極	負 極
活 物 質	LiMn_2O_4	5%Ag-人造黒鉛
電極密度 (g/cm^3)	2.82	1.55
集電体厚さ (μm)	20	23
セパレータ厚さ (μm)	25	
電池外寸法 (mm)	14 ϕ ×47	
電池体積 (cm^3)	7.5	
電池容量 (mAh)	416	
平均作動電圧 (V)	3.9	
エネルギー密度 (Wh/g)	81.0	
エネルギー密度 (Wh/l)	216.4	

【0075】〔実施例 3〕実施例 1 および比較例 1 で得られた電池について、充電終止電圧 4.1 V 、放電終止電圧 2.9 V の 8 時間率の充放電サイクル試験を行った。その結果を体積当たりのエネルギー密度に換算して図 2 に示した。

【0076】負極に Ag を担持した炭素材料は、Ag を担持しない黒鉛と比較して、活物質の重量当たりの放電容量が増加し、また、活物質の体積当たりの放電容量も約 15~20% 大きくすることができる。そのため、実施例 1 では、従来例である比較例 1 に対し、負極の体積

を小さくすることができ、正極の体積を増やすことが可能となったために、高体積エネルギー密度の電池を実現することができた。

【0077】図 2 から明らかなように、本発明の電池の特性が、150 サイクル後でも $230 \text{ Wh}/\text{l}$ 以上のエネルギー密度を維持していることが確認できた。

【0078】〔実施例 4〕図 3 は本発明を角形電池に適用した場合の構成の一例である。正極 106 と負極 107 をセパレータ 108 を介して積層し、電極には端子 109 がある。このように積層した電極群を図 4 に示す

13

ような電池缶110に収納する。正極端子111、負極端子112、安全弁113を取り付けた構成である。

【0079】

【発明の効果】これまで215Wh/l前後しか得られなかった LiMn_2O_4 系のリチウムイオン電池で、リチウムと合金を形成する金属を担持した炭素負極と電池系を構成することにより、安価で、230Wh/l以上の体積エネルギー密度の電池の提供が可能になる。

【0080】 LiMn_2O_4 系の正極材料は、 NaFeO_2 タイプの層状化合物である LiCoO_2 、 LiNiO_2 、あるいは、 LiCoO_2 と LiNiO_2 との固溶体複合酸化物に比較すると、Coをほとんど含まないため安価である。

【0081】 LiNiO_2 あるいはこれらの固溶体複合酸化物は安定した性能が得られにくく、合成プロセスも酸素雰囲気下で行うために高価となる。 LiMn_2O_4 系の酸化物はこのような高価なプロセスを必要とせず、原*

14

* 料も豊富に存在し、安価で安定な性能を実現することが可能となる。

【0082】また負極に高容量、高サイクル寿命であるリチウムと合金を形成する金属を担持した炭素材を用いたため、高体積エネルギー密度でサイクル寿命特性の良好なリチウム二次電池が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】円筒形電池の構成の説明図である。

【図2】円筒形電池のサイクル特性図である。

【図3】角形電池の内部構成の説明図である。

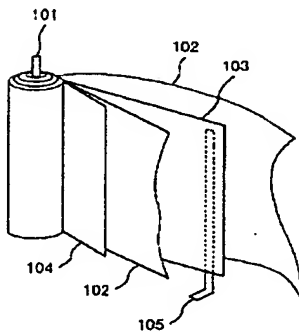
【図4】角形電池の斜視図である。

【符号の説明】

101、111…正極端子、102、108…セパレータ、103、107…負極、104、106…正極、105、112…負極端子、109…端子、110…電池缶、113…安全弁。

【図1】

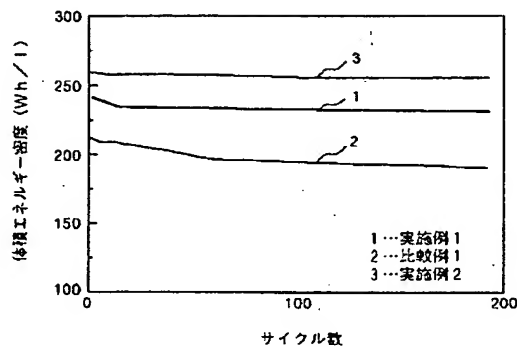
図 1



101…正極端子 102…セパレータ 103…負極
104…正極 105…負極端子

【図2】

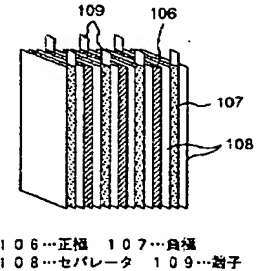
図 2



サイクル数

【図3】

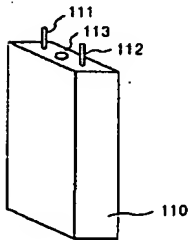
図 3



106…正極 107…負極
108…セパレータ 109…端子

【図4】

図 4



110…電池缶 111…正極端子
112…負極端子 113…安全弁

フロントページの続き

(72)発明者 吉川 正則

茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株
式会社日立製作所日立研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.